



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002004054 A**(43) Date of publication of application: **09.01.02**

(51) Int. Cl.

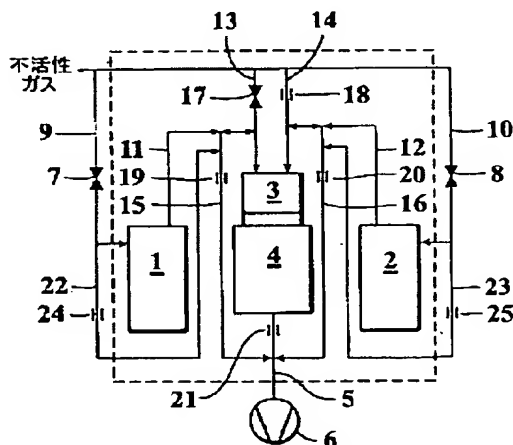
C23C 16/455**B01J 3/00****B01J 3/02****B01J 19/00****B03C 3/28****H01L 21/205**(21) Application number: **2001117468**(22) Date of filing: **16.04.01**(30) Priority: **14.04.00 FI 2000 20000900**(71) Applicant: **ASM MICROCHEMISTRY OY**(72) Inventor: **LINDFORS SVEN
SOININEN PEKKA T****(54) METHOD FOR GROWING THIN FILM ON
SUBSTRATE****(57) Abstract:**

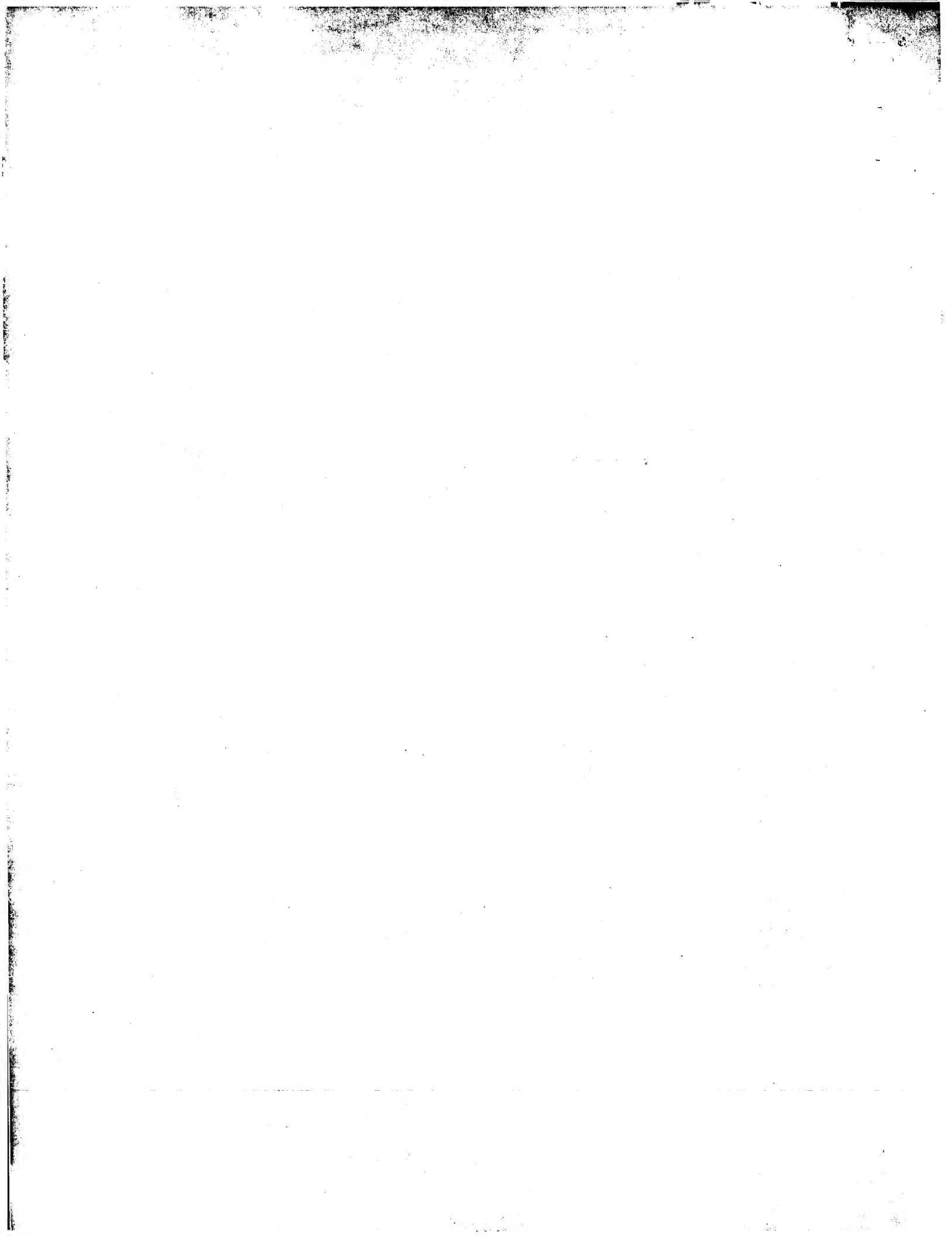
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which an ALD method can be performed while minimizing cost and wear of a processing system by using a solid or liquid reactant source and also using a purifier for removing the solid particles or mist emitted from a precursor source.

SOLUTION: In this method, a thin film is grown on a substrate placed in a reaction chamber according to an ALD method. A vaporized reactant is introduced from the reactant source via a first conduit into the reaction chamber. The above reactant is supplied repeatedly in the form of a vapor-phase pulse alternately with a vapor-phase pulse of at least one other reactant into the above reaction chamber and allowed to react with the surface of the substrate, by which a thin film compound is deposited on the substrate. By supplying, between the respective vapor-phase pulses of the different reactants, inert gas into the first conduit via a second conduit connected to the above first conduit a vapor-phase barrier is formed against the flow of the vapor-phase reactant flowing from the reactant source-via the first conduit into the reaction chamber,

and the inert gas is drawn out of the first conduit via a third conduit connected to the first conduit on the upstream side of the second conduit.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO





(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(5) Int. CL'	識別記号	FI	テロト(参考)
C 2 3 C 16/455		C 2 3 C 16/455	4 D 0 5 4
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	J 4 G 0 7 5
3/02		3/02	M 4 K 0 3 0
19/00		19/00	M 5 P 0 4 5
B 0 3 C 3/28		B 0 3 C 3/28	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数24 O.L (全 10 頁) 最終頁に載く

(21)出願番号 特願2001-117468(P2001-117468)
(22)出願日 平成13年4月16日(2001.4.16)
(31)優先権主張番号 20000900
(32)優先日 平成12年4月14日(2000.4.14)
(33)優先権主張国 フィンランド(FI)

(71)出願人 500480089
 エイエスエム マイクロケミストリ オー
 ワイ
 フィンランド国 エフアイエヌ-02630
 エスパー, クトヤンティエ 2 ビー
 (72)発明者
 スヴェン リンドフォルス
 フィンランド国 エフアイエヌ-02230
 エスパー, ヌオッタミエヘンティエ 8
 (74)代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

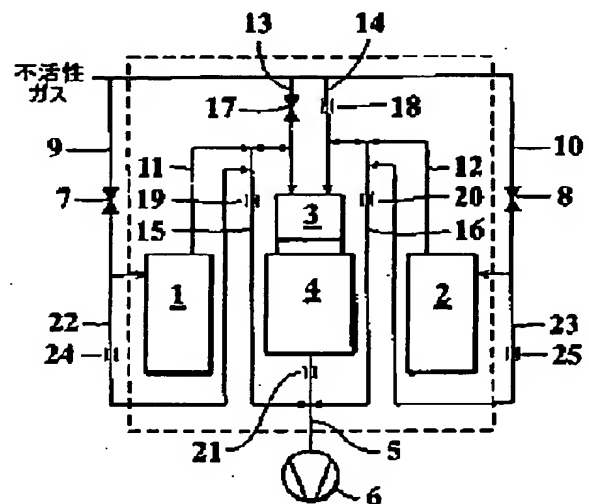
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に薄膜を成長させる方法

(57)【要約】

【課題】 固体または液体の反応物発生源を使用し、前駆物質発生源から発せられる固体粒子または液滴を除去するために精製器を用い、コストとプロセス装置の磨耗を最小にしながらALD法を実施することができる方法を提供する。

【解決手段】 反応室に置いた基板の上にALD法に従って薄膜を成長させる方法であって、反応物発生源から気化した反応物を第1の導管を通じて反応室に導き、上記反応物を気相パルスの形態で、少なくとも1つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返して上記反応室に供給し、基板の表面と反応させて基板上に薄膜化合物を形成する。反応物の気相パルスと気相パルスの間に、上記第1の導管に接続する第2の導管を通じて不活性ガスを第1の導管に供給することにより、反応物発生源から第1の導管を通して反応室内に至る気相反応物の流れに対して気相バリアーを形成し、第2の導管より上流側で第1の導管に接続する第3の導管を通じて、不活性ガスを第1の導管から引き抜く。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室に置いた基板の上にALD法に従って薄膜を成長させる方法であって、

— 気化温度に保った反応物発生源から反応物を気化させ、

— 気化した反応物を第1の導管を通じて反応室に導き、

— 上記反応物を気相パルスの形態で、少なくとも1つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返し上記反応室に供給し、

— 気化した反応物は、これを反応室に供給する前に精製器に通し、

— 上記気相反応物を反応温度で基板の表面と反応させて基板上に薄膜化合物を形成する、以上の各工程を含み、

— 反応物の気相パルスと気相パルスの間に、上記第1の導管に接続点で接続する第2の導管を通じて不活性ガスを第1の導管に供給することにより、反応物発生源から第1の導管を通して反応室内に至る気相反応物の流れに対して気相バリアーを形成し、

— 気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高い温度に保たれ、第2の導管より上流側で第1の導管に接続する第3の導管を通じて、不活性ガスを第1の導管から引き抜く、以上のことを特徴とする方法、

【請求項2】 第2の導管を通じて供給される不活性ガスが、第1の導管のある長さ以上にわたって、反応物の流れと逆向きに流れる請求項1記載の方法。

【請求項3】 第2の導管が、反応温度と同じかそれより低い温度に保たれる請求項1記載の方法。

【請求項4】 第2の導管が、開放ガス流路からなる請求項1～3のいずれか記載の方法。

【請求項5】 第2の導管が第1の導管に接続する位置より下流側で、不活性ガスを第1の導管に供給することにより、第1の導管中で反応物の流れと逆向きに不活性ガスを流す請求項1～4のいずれか記載の方法。

【請求項6】 精製器が、フィルタ、セラミックモレキュラーシーブまたは静電フィルタであり、反応ガスの流れから、その中に分散している液滴、固体粒子または最小分子サイズの分子を分離することができるものである請求項1～5のいずれか記載の方法。

【請求項7】 精製器が、反応ガスの流れの中に存在する成分と反応することができる官能基を有する、能動型の精製器である請求項1～5のいずれか記載の方法。

【請求項8】 第1の導管が反応物発生源と反応室とをつないでおり、気化した固体または液体反応物が、反応物の流路に沿って第1の導管中に置かれたフィルタ内の懸濁液体または固体粒子を含まない請求項1～7のいずれか記載の方法。

【請求項9】 第2の導管がフィルタと反応室の間の位置で第1の導管に接続する請求項8記載の方法。

【請求項10】 フィルタを通過するガス流が一方に流れる請求項9記載の方法。

【請求項11】 気相バリアーがフィルタと反応室の間に形成される請求項9または10記載の方法。

【請求項12】 第2の導管が反応物発生源とフィルタの間の位置で第1の導管に接続する請求項8記載の方法。

【請求項13】 第3の導管が第1の導管と第2の導管の接続点と反応物発生源との間の位置で第1の導管に接続する請求項12記載の方法。

【請求項14】 反応物発生源が第1の導管と自由に通じている上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項15】 未反応の気相反応物が出口導管を通じて反応室から引き抜かれ、第3の導管がその出口導管に接続する上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項16】 第3の導管が別に設けられた排気手段に接続する請求項1～14のいずれか記載の方法。

【請求項17】 気化した固体または液体反応物のキャリアーガスとして不活性ガスを用いる上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項18】 気相反応物を反応室へ供給するパルスとパルスの間においては、反応物発生源からの気相反応物の実質的にすべてが第3の導管を通じてドレンに導かれる請求項17記載の方法。

【請求項19】 第3の導管がより低い圧力および/または温度に保たれた凝縮器に接続し、気化した反応物の残りを凝縮させるようにする上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項20】 第3の導管が、不活性ガスを第3の導管に供給するための第4の導管に接続する上記いずれかの請求項記載の方法。

【請求項21】 第1の導管から引き抜かれるガスの量を減らすために、不活性ガスを第3の導管に供給する請求項19記載の方法。

【請求項22】 不活性ガスが反応物のパルス送りに供給される請求項20または21記載の方法。

【請求項23】 不活性ガスはすべての流量制限器よりも上流側で第3の導管に供給される請求項20～22のいずれか記載の方法。

【請求項24】 不活性ガスは反応物の気相パルスと気相パルスの間において反応室に供給される上記いずれかの請求項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄膜の製造に関する。特に、本発明は基板上に薄膜を成長させる方法に関する。この方法においては、基板は反応室中に置かれ、複数の気相反応物の表面反応に曝されて、ALD法により薄膜が形成される。

【0002】

【従来の技術】従来より、薄膜は、真空蒸着、分子線エビタキシー(MBE)および他の類似の真空堆積法、化学蒸着(CVD)の各種変法(低圧法および有機金属CVDあるいはプラズマ強化CVDなど)や、これに代わ

って、以下ALDと略記する当該技術分野で原子層堆積として知られ、以前は原子層エビタキシー、すなわち「ALE」とも呼ばれていた交互表面反応に基づく堆積方法を用いて成長させらる。ALDプロセスに用いる装置は、ALCVDTMの名でフィンランド国エスポーのASM Microchemistry Oyより供給されている。MBE法およびCVD法においては、他の変法に加えて、薄膜成長速度は出発原料流入物の濃度にも影響される。これらの方法を用いて製造した薄膜の均一な表面平滑性を得るためには、出発原料の濃度および反応性を基板の全表面領域にわたって均一に保たなければならない。CVD法の場合のように、基板表面に達する前に異なる出発原料が互いに混合されるとすると、反応成分間の相互反応の可能性が常に切迫したものとなっている。ここに、気体反応物の供給ラインですでに微粒子が形成される危険性が生じる。かかる微粉末は一般に堆積した薄膜の品質を低下させることになる。もっとも、MBEあるいはCVD反応器における早発反応の発生は、例えば、基板上において初めて反応物を加熱することにより、避けることができる。加熱によるだけでなく、例えばプラズマや他の類似の活性化手段の助けによって、所望の反応を開始させることもできる。

【0003】MBE法およびCVD法においては、薄膜の成長速度は、主に基板に衝突する出発原料の流入速度を制御することにより調節される。対照的に、ALD法における薄膜成長速度は、出発原料流入物の濃度や他の品質によってではなく、基板表面特性によって制御される。ALD法においてただ一つ要求されるのは、出発原料が膜成長に十分な濃度で基板上に供給されることである。

【0004】ALD法は、例えばフィンランド国特許第52,359号および57,975号ならびに米国特許第4,058,430号および第4,389,973号に記載されている。さらに、フィンランド国特許第97,730号、第97,731号および第100,409号に、当該方法を実施するのに適したいくつかの装置構成が開示されている。薄膜堆積のための装置は、さらに、Material Science Report 4(7)(1989)、p.261およびTyhjiötekniikka(真空技術)、ISBN951-794-422-5、pp.253-261に記載されている。

【0005】ALD法においては、原子または分子が基板上に掃引されて連続的にその表面に衝突することによって、完全に飽和した分子層がその上に形成される。フィンランド国特許第57,975号明細書から公知の従

来技術によれば、当該飽和工程には、基板から過剰な出発原料及び気体反応生成物を一掃する拡散バリアーを形成する保護ガスパルスが続く。連続する反応物パルスの相互混合は避けなければならない。異なる出発原料の連続するパルスおよび当該連続する出発原料パルスを互いに分離する拡散バリアーを形成するための保護ガスパルスは、当該異なる原料の表面化学特性によって制御された速度での薄膜の成長を可能とする。気体反応物およびパージガスのパルス生起はバルブによって制御される。

【0006】ALDプロセスの本質的な特徴は、反応室の近傍における反応物の凝縮を避けるべきことである。特に、反応物発生源と反応室の間の導管内および反応室内の基板上の反応物の凝縮は、薄膜の品質を著しく低下させることになる。反応物供給路内で凝縮または昇華した液滴または粒子は、反応物流中に分散し、薄膜に不均一性を生じおそれがある。同じことは、反応室内の薄膜上の固体粒子または液滴の凝縮に当てはまる。このように、ALDプロセスは、反応物発生源と反応室の出口とを相互に接続する装置(「ホットゾーン」)内の温度が反応物の凝縮温度以下に低下することがないように操作される。

【0007】ALDプロセスの温度は、使用される反応物および適用される圧力によって定められる。それは、一般的に、反応物の気化温度と分解温度の間にある。通常、その温度は約25℃から500℃である。固体や高沸点前駆物質のような低揮発性反応物を使用する明らかな傾向がある。かかる反応物は取り扱いがより容易である。しかし、適用可能な温度範囲は、気体や液体の反応物のものよりも明らかに高い。通常、固体源は250℃～500℃、典型的には300℃～450℃の範囲の温度で使用される。圧力範囲は、典型的には約1～100mbar、好ましくは50mbarを超えない。

【0008】固体の反応物発生源を使用する場合、当該発生源の蒸気圧は、それから反応室への気相反応物パルスの十分強力な流れを可能にするのに常に十分ではないので、反応物蒸気を供給するためにはキャリアガスを使用しなければならない。固体源の多くは、極めて微細な物質(塵)を含む粉体であるため、キャリアガスの流れが反応物材料を通して流れた場合に、小さな固体粒子による気相反応物パルスの汚染の危険性がある。これらの粒子は薄膜の成長を阻害する。キャリアガスの流れが、その中に分散した微細な液滴により霧を生成する可能性がある点で、高沸点を有する液体反応物も同様な問題に直面する。したがって、気体反応物パルスは、反応室に供給される前に、ガス流中に存在するいかなる液体、液滴あるいは固体粒子を除去するために、精製器、好ましくは静電精製器に導かれなければならないだろう。かかる精製器としては、巨大分子孔を有する多孔性材料の層を通してガス流が流れる従来のフィルターがある。

【0009】ALDの基本的な必要条件、すなわち、薄膜の均一な成長を阻害する可能性のある粒子または液滴を含まない反応物を使用した、反応物の凝縮温度より高温での操作は、高い沸点または昇華温度を有する反応物を使用する傾向と共に、ALD装置に対するより厳しい要件を課することになる。かかる装置は、典型的には約250~500℃の範囲の高温と減圧における信頼できる操作ができるように設計する必要がある。このようにホットゾーンで使用される装置がこのような温度に耐えなければならないだけでなく、当該温度において、その材料も反応性の気化した反応物の作用に耐えるものでなければならない。これらの条件は、例えば反応物およびパージガスのパルス生起に従来使用されてきた機械式バルブ、および、当該バルブおよび他の取り付け部品のカスケードおよびパッキンに特に要求される。これらのカスケードおよびパッキンに使用されている高分子材料の磨耗は、空の問題をさらに引き起こし、気相反応物パルスの汚染を生ずることとなる。このようにいくつかの理由により、固体または／および液体の原料の使用のために設計されたALD装置に静電精製器を付け加える必要がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応室内に置かれた基板上にALD法によって薄膜を成長させる新規な方法を提供することである。特に、本発明の目的は、固体または液体の反応物発生源を使用し、例えば前駆物質発生源から発せられる固体粒子または液滴を除去するために精製器を用い、コストとプロセス装置の磨耗を最小にしながらALD法を実施することができる方法を提供することである。

【0011】以下の記載で明らかになる公知の方法に対する優位点と共に、これらの目的および他の目的は、以下に記載され、クレームされた発明によって達成される。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来、反応物すなわち前駆物質の発生源から反応室への反応物の流れのパルス生起を制御するのに使用されていた機械式バルブを、反応物発生源と反応室とを相互に接続する導管中に不活性または非反応性ガスによって形成されたガス流バリアーで置換するというアイデアに一般に基づいている。これらのガスバリアーは、同一反応物ガスの2つの連続するパルスの間の時間間隔に発生させられる。この時間間隔は、通常、パージパルス、別の反応物のパルスおよびさらなるパージパルスを含んでいる。

【0013】実際には、本発明は、以下において第1の導管と呼ぶ前記相互接続導管中に、接続点で第1の導管と接続している第2の導管を通じて、不活性ガスを供給することにより実施される。不活性ガスは、次いで、第1の導管に接続している排出導管（以下「第3の導

管」）を通じて第1の導管から引き抜かれる。第3の導管は反応器をバイパスし、気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高い温度に保たれている。第3の導管を第2の導管の接続部より上流側で第1の導管と接続することにより、第1の導管を介して反応物発生源から反応室へと向かう気化した反応物の流れに対向して気相バリアーを形成することが可能となる。より具体的には、本発明方法は、請求項1の特徴部分に記載されているところにより特徴づけられる。

10 【0014】本発明により多大な利点が得られる。すなわち、本プロセスによって蒸発温度を超える温度で操作されている全ての部分またはほとんどの部分において、機械部品が動作するのを回避することができる。以下において「不活性ガスバルブ作用」とも呼ばれる本調整機構の動作は信頼できるものであり、前駆物質の化学的特性の変動に対して敏感ではない。可動部品を含んでいないために、投資コストおよび維持労力の必要性は相当に減少する。以下により詳細に論ずるように、不活性ガスバルブ作用システムによって、反応物のパルス生起は、非反応性ガス源または不活性ガス源から前駆物質発生源へのキャリアーガスの流れを制御するただ一つのバルブを使用して実施することができる。このバルブは常温に保つことができ、反応物と直接接触していない。排出導管の温度を反応物の気化温度を超える温度に保つことによって、装置のホットゾーンでの反応物の凝縮を回避することができる。パージ段階において第3の導管中に凝縮した反応物の蓄積はみられない。装置の全ての部分は洗浄に保たれ、反応室に侵入する可能性のある粒子の形成がより少ない。パージサイクル中の前駆物質の浪費は、原料に静的ガス流状態を与えることで最小限にすることができる。

30 【0015】精製器が反応物発生源と反応室とを相互に接続する導管に加えられている好適な実施形態によれば、不活性ガスバリアーは精製器の下流側に設けられ、ALD法のすべての操作において、精製器にはガスが一方方向に流れる。精製器を通過する流れの方向が変化しないので、精製器に吸着された粒子または滴がそこから放出される危険性が除かれる。次に、以下の詳細な説明に加えて添付の図面を参照することにより、本発明をより詳しく検討する。

40 【0016】

【発明の実施の形態】本発明が提供するのは基板上に薄膜を成長させる方法であって、この方法は基板を反応室中に置き、表面で複数の気相反応物と反応させて、ALD法により薄膜を形成させるものである。

【0017】本方法は一般的に、以下の工程：反応物を反応物発生源から気化させる；気化した反応物を第1の導管を通じて反応室に導き、この反応物を反応室に気相パルスの形態で、少なくとも1つの他の反応物の気相パルスと交互に、繰り返し導入し；これらの気相反応物を

基板の表面と反応温度で反応させて、基板上に薄膜化合物を作らせる；工程からなる。

【0018】本発明によれば、不活性ガスを用いて気相バリアーを作り、バージ中や他の反応物の供給中に反応物が反応物供給導管から反応室中にもれ出ることを防ぐ。したがって本発明は、反応物発生源と反応室をつなぐ導管において、精製器の手前、または後のどちらかのある個所に気相バリアーを作り出すことを含む。この気相バリアーは、好ましくは非反応性の気体（以下においてはより一般的に「不活性ガス」とよぶ）の流れからなり、この流れは気化した反応物の流れとは逆向きに流れる。不活性ガスが第2の導管を通じて第1の導管に入る点は、不活性ガスが導管から引き抜かれる位置より下流側（反応物が発生源から反応室へと向かう通常の流れの方向に関して）に位置する。こうして少なくとも第1の導管のある長さについては、第2の導管を通じて供給される不活性ガスは反応物の流れと反対方向に向かう。

【0019】要約すると、第1の導管のバリアーゾーン（第1の導管における第2および第3の導管との接続点間）では、パルス生起中は反応室に向かい、不活性ガスによるバルブ作用が生じる間は反応物発生源のほうに向かうというガス流パターンが見られる。後でもっと詳しく述べるように、好ましい実施形態の1つでは、パルス生起中の反応物の無駄な消費を減らすために第3の導管中にバリアーゾーンを設けてもよい。

【0020】本文中、「不活性」ガスという言葉は反応空間に導入され反応物と基板それぞれに関して望ましくない反応を防止することができる気体のことを言う。本発明の方法では不活性ガスは、反応物の気相パルスのキャリアーガスとしても好ましく用いられ、特に、反応室のバージ中に反応物の残りが反応室中に流れ込まないようにするガスバリアーを与えるのに用いられる。本方法に使用するのに適した不活性ガスとして挙げられるのは、窒素ガスなどの非反応性ガスやアルゴンなどの希ガスがある。

【0021】「反応室のバージ」とは、反応物の気相パルスと気相パルスの間に反応室に不活性ガスを供給することを意味する。バージは、次のパルスを導入する前に、前の気相パルスの残留濃度を下げるために行う。

【0022】本文中、「反応物」という言葉は気化可能な材料で基板表面と反応できるものをさす。ALD法では2つの異なるグループに属する反応物を使用するのが普通である。反応物は固体、液体または気体であることができる。「金属性反応物」という言葉は金属元素にも金属化合物についても用いられる。適当な金属性反応物は、たとえば塩化物や臭化物などの金属ハロゲン化合物、および1hd錯体化合物のような有機金属化合物である。金属性反応物としては、Zn、ZnCl₂、TiCl₄、Ca(1hd)₂、(CH₃)₃Al、Cp₂Mgを挙げることができる。「非金属性反応物」という言葉は、金

属性反応物と反応することができる化合物及び元素に用いられる。非金属性反応物としては、水、イオウ、硫化水素、アンモニアを挙げることができる。「前駆物質」という言葉は、「反応物」と同義に用いられる。

【0023】本発明は、常温常圧で液体または固体である前駆物質を使用するのに特に適している。

【0024】「反応物発生源」とは、反応物材料を入れることができ、反応物をその中で気化させることができる容器等の入れ物を指す。これは通常キャリアーガスを容器中に導入するための導入ノズルと、発生源と反応室とをつなぐ導管に接続することができる出口ノズルとを備えている。反応物発生源は独立した加熱手段を備えることができる。あるいは、熱したキャリアーガスを容器中に供給して加熱を行うこともできる。導入ノズルは通常、容器中に流れ込むキャリアーガスの流れを調節する流量バルブに設ける。出口ノズルはバルブに接続せず、第1の導管と自由に連通していることが好ましい。

【0025】「第1の導管」とは、たとえば、金属やガラスからできた管で反応物発生源と反応室とを互いにつないでいる。以下に説明するように、第1の導管は少なくとも2つの接続枝管を備えており、1つは不活性ガスを導入するため（不活性ガス供給ノズルのところで導管に接続）のものであり、もう1つは不活性ガスを引き抜くためのものである。

【0026】「精製器」により、反応室の手前で細かい固体粒子や液滴といった不純物が反応物パルスから除去される。不純物の分離は粒子や分子の大きさに基づいて行うことができるが、不純物の化学的性質や静電チャージに基づくこともできる。特に好ましい実施形態の1つでは、精製器はフィルタまたはモレキュラーシーブからなる。また静電フィルタや、存在する特定の化合物（たとえば前駆物質蒸気中の水）と反応できる官能基を有する化学的精製器も用いることができる。精製器は別個の精製ユニットまたは精製容器として構成することもできるが、精製器を反応物発生源中、前駆体物質（表面）の間に組み込むか、または反応物の流路にそって第1の導管中、不活性ガス供給ノズルとの関係で適当な場所に組みこくことが好ましい。

【0027】好ましい実施形態の1つによれば、第3の導管は開放ガス流路からなる。「開放」という言葉は、完全に閉じることのできるバルブを備えていないガス流路を意味する。ただし、毛細管のような流量制限器は設けてあってもよい。第3の導管は、反応室を迂回して、第1の導管のドレンを構成する。凝縮を避けるため、第3の導管の温度は気相反応物の凝縮温度と同じかそれより高く保たれる。また、好ましくは、反応温度と同じかそれより低い温度に保たれる。

【0028】第2の導管はフィルタと反応室の間の位置で第1の導管に接続して、フィルタを通過する一方のガス流を作り出すことができる。この実施形態では気相

バリヤーはフィルタと反応室の間に形成される。第2の導管は反応物発生源とフィルタの間の位置で第1の導管に接続することもできる。

【0029】第3の(ドレン)導管は、第1の導管と第2の導管の接続点と反応物発生源との間で第1の導管に接続することができる。未反応の気相反応物は、出口導管を通じて反応室から引き抜かれるが、第3の導管はこの出口導管に接続することができる。しかし、第3の導管を別個の排気手段に接続してもよい。

【0030】好ましい実施形態の1つでは、反応室に気相反応物を供給するパルスとパルスの間には、発生源からの気相反応物は実質的にすべて第3の導管を通してドレンに導かれる。反応物発生源からの反応物パルスの生起中も、第3の導管はバルブで閉じられることがないので、反応物パルスの生起中も少量の前駆物質が発生源から第3の導管に流れている。

【0031】第3の導管を通して引き抜かれた余剰の反応物蒸気は、再循環することができる。しかし反応物は廃棄するほうが好ましい。実施形態の1つでは、第3の導管は凝縮器に接続され、この凝縮器は気化した反応物の残分が凝縮するように圧力および/または温度を低くしてある。

【0032】第3の導管を通る不活性ガスの流れは、通常第1の導管を通る気体の流れよりも少ない。しかし、以下の実施例で述べるように、場合によってはドレン導管を通る流れを大きくする必要が生じることがある。一般的には、第3の導管を通る流れは第1の導管を通る流れの約5分の1である。好ましくは第1の導管を通して反応室に流れる量の15%よりも少なく、特に好ましくは10%以下である。パルス生起中に第3の導管を通して失われる反応物を最小にするために第4の導管を第3の導管に接続することができる。この第4の導管を通じて、第1の導管から引き抜かれるガスの流れと逆向きに、第3の導管に不活性ガスを供給する。こうして第4の導管から供給された不活性ガスは反応物蒸気を第1の導管の方に「押し戻す」とことになる。別個に不活性ガスを導入することの別の利点は、不活性ガス中の前駆物質が蓄積されることで、これにより凝縮傾向が緩和される。

【0033】第1と第3の導管の相対流速を調整するためには、第3の導管中に流量制限器を組み込むことが好ましい。このような流量制限器としては、状況に応じて交換できる毛細管部分のような静的絞りが使える。静的絞りは動く部分がないので、耐久性に優れる。

【0034】不活性ガスを第4の導管から、第3の導管の流量制限器より上流側、すなわち流量制限器と第1の導管への接続点との間の位置に供給することにより、別のガスバリヤーゾーンを1つパルス負荷中に形成でき、前駆体の損失を減らすことができる。この特徴は以下の実施例でより詳しく論じる。

【0035】本発明は、同じ出願人の別の出願においてより詳細に記載される、ALD法の特徴的な形態に関連して実施することが可能である。その形態というのは、以前の気相パルスの残留成分を化学反応させて、その成分を反応室内に置かれた基板上での薄膜のALD成長を妨害しない反応生成物に変換するという発想に基づくものである。固体反応生成物が生成する。この生成物は別途に反応装置から除去することができる。好ましくは、以後の気相パルスの反応物分子の一部が犠牲になって、以前の気相パルスの残留成分を化学的に空乏化するために用いられる。したがって、この形態によれば、以後の気相パルスが反応室に供給される前に、以後の気相パルスは以前の気相パルスの残留成分と接触することにより、以後の気相パルスの反応物と以前の気相パルスの反応物との反応生成物を生成する。

【0036】上記特定のALD形態の装置は、反応室のすぐ上流側に予備反応域を有し、そこでは連続する気相パルスの反応物が気相で互いに反応して固体生成物を生ずることができる。この予備反応域は以後の気相パルス間の反応生成物のCVD成長を促すような条件下で操作されることが好ましく、これに対し、第2の反応域を形成する上記反応室は薄膜のALD成長を促すような条件下で操作される。

【0037】図1は予備反応器ユニットを組み込んだ好ましいALD装置を示す。図に基づいて本発明の一般原理を説明する。この不活性ガスバルブ作用の概念を実施する各種態様を、1つの実施例に関してさらに詳しく検証する。

【0038】図1の装置は、それぞれ符号1および2で示される反応物AおよびBのための2つの反応物発生源、予備反応空間3および反応室4からなる。反応室出口管5は、流量制限器21が設けられて排気ポンプ6につながっている。窒素のような不活性ガスを、反応物パルスのキャリアガスとして用いるとともに、反応物ガスのパルスとパルスの間に行われる予備反応空間および反応室のバージにも用いる。バルブ7、8が不活性ガス源と反応物発生源1、2の間の導管9、10のそれぞれに挿入されている。

【0039】反応物発生源1、2はまた予備反応空間3と、それぞれ導管11、12によりつながっており、それらは予備反応空間3の手前で不活性ガス供給ライン13、14と合流している。導管11、12はいずれも開放導管15、16を介して反応室の出口管とつながっている。

【0040】導管11、12は、反応物発生源と開放導管15、16の接続点との間にフィルタが組み込まれている(図1では不図示)。

【0041】供給ライン13、14にはバルブ17、18が設けられ、導管15、16には流量制限器19、20が設けられており、これにより反応物パルス生起中に

おける反応物ガスの流れを、バイパス排出導管15、16ではなく予備反応空間および反応室へ向けている。

【0042】キャリアーガス導管9、10はいずれもバイパス導管（第4の導管）22、23を介して流量制限器19、20の上流側で排出導管15、16につながっている。この流れは毛細管24、25により制限される。

【0043】破線で示されるように、反応物発生源1、2、予備反応空間3および反応室4ならびにそれらをつなぐ導管は「ホットゾーン」を形成しており、その中の温度は反応物の気化温度以上である。前駆物質にもよるが、典型的にはその温度は25～500℃の範囲、特に約50～450℃である。反応室内および反応室と自由に通じているガス流路内の圧力は大気圧でもよいが、好ましくは減圧下、特に1～100ミリバール（10⁻²～10⁻¹Pa）の範囲の圧力で操作する。

【0044】この装置は次のように操作する。不活性ガス源からは一定流速でガスが流れている。バルブ7を開くときは、供給ライン13をバルブ17で閉じる。すると、不活性ガスは反応物材料を通過して（あるいは反応物材料に密接しているガス空間を通過して）流れる。したがって、前駆物質Aを含むキャリアーガスは、反応物発生源1から予備反応空間3および反応室4に向かって流れる。また不活性ガスは導管22を通過しても流れる。こうして、導管15に入った不活性ガスは前駆物質蒸気の流れが排出導管に入るのを防ぐバリヤーを形成することになる。バルブ7を閉じライン13を開くと、反応物ガスライン11のうちのガスライン13と導管15の間にある部分に逆向きの不活性ガスの流れが生じるため、反応物ガスライン11に気相バリヤーが形成される。反応空間はライン13を通じて供給された不活性ガスにより洗浄（フラッシング）される。

【0045】フラッシング後でも、系内のガス流路の表面、特にガスライン13や予備反応空間内の表面には、弱く結合した前駆物質Aの残留物がわずかに残るだろう。バルブ8を開き供給ライン13、14を閉じると、前駆物質Bが予備反応空間3内に流れて予備反応空間表面に残る前駆物質Aと結合し、続いて前駆物質Bは反応室4に流れる。すなわち、前駆物質残留物の化学的バージが行われる。反応物Aと反応物Bが予備反応空間で出会うと、CVD成長が起こる。予備反応空間3の固体反応生成物は反応室4内のALD成長薄膜とは別に除去される。特に好ましい態様では、反応生成物は廃棄可能な基板の上に堆積する。ただし、反応生成物は予備反応空間を構成する装置の内壁にも形成されることがあり、その場合は壁の洗浄（cleaning）ないし洗浄（cleansing）を行って反応生成物を除去する。

【0046】図1に開示された態様は、ホットゾーンに可動部分がないという点で好都合である。したがって、バルブ17、18は通常の機械的なバルブでなく毛細管

からなることが好ましい。あるいは、バルブ17、18を破線で囲まれた領域（ホットゾーン）の外に置くようにしてもよい。その場合は、バルブに不活性ガスのための小さなバイパス（または漏れやすいバルブ）を設けてバルブ17、18の近くに原料物質の凝縮が生じるのを防ぐことが好ましい。

【0047】図2は本発明の簡素化した態様を示すものであり、これは、毛細管制限器を用いて統合した原料流れシステム、不活性ガスバルブ作用、原料フラッシュ、ホットドレン、粒子フィルタおよび付加的不活性ガス（窒素）フィード（システム圧が前駆物質分圧より高いP₂>P₁）からなる。図において、符号21、22、23はバルブである。バルブ21はキャリアーガスの流れを制御するためのものであり、バルブ22は原料24を通るバージガスの流れを制御するためのものであり、バルブ23はバイパスライン25を通るバージガスの流れを制御するためのものである（23は付加的ガスのバルブ）。符号26は精製器（上記を参照）を表し、符号27は反応室を表す。符号28および29は窒素ガス源を表す。符号30～32は毛細管制限器を表す。

【0048】この態様では、付加的窒素がバージガス源28から供給され、前駆体バルスの間はバック吸引毛細管ガスライン33を閉じることになる。ライン34には拡散バリヤー流路が形成されている。この態様は原料ガス源と精製器を組み合わせて有するR/C回路に用いるとよい。パルスサイクルの間に前駆物質のロスが全くないことが、この態様の格別有利な点である。

【0049】

【実施例】本発明によるプロセスの構成を、4分の1インチ（約6mm）の直径を有し且つ

1）反応物発生源を反応器に接続するための導管（第1の導管）、

2）接続管に不活性ガスを導入するための導管（第2の導管）及び

3）接続管から不活性ガスを退かせるための導管（第3の導管）

を構成する配管を用いたALD法ユニットを組み立てることによって試験した。

【0050】第3の導管は第2の導管の接続点から約10cmの距離にて第1の導管に接続した。以下、これら2つの接続点の間にわたる第1の導管の部分「バリヤーゾーン」あるいは「バリヤー部分」と呼ぶ。多孔質フィルタ層は反応物発生源と第3の導管の接続点との間で第1の導管へ組み込んだ。試験した反応物発生源は、反応物発生源から第1の導管を経て反応器へキャリアーガスと共に導かれた種核の固体及び液体前駆物質から成った。本試験においては、キャリアーガスは窒素からなるものであった。

【0051】窒素ガス系のバリヤーガスの第2の導管を通る流れは、マスフローコントローラ及びバルブによ

10

20

30

40

50

て制御した。第3の導管を経由して第1の導管から排出したガスの量は、第3の導管に設けられた交換可能な毛細管絞り弁で制御した。(各々、第2の導管およびまたは反応物発生源を経て)配管に供給されたガスのうち、一部分は第3の導管を経て排出され、そして残りは反応室の出口管を経て排出された。

【0052】ガス流速は、第3の導管すなわち排出導管を経由してのガス流が、反応物発生源から反応器に向かつての接続導管(第1の導管)内の拡散を防止するのに十分大きくするように選定された。拡散によりバリヤーゾーンに侵入するいかなる反応物の量も1ppmのオーダーであった。しかしながら、実際に用いられた流速は、バリヤー効果を最大にするように、より大きいものであった。バリヤー流は約20sccm(「sccm」すなわち「標準立法センチメートル毎分」は標準圧及び温度での立法センチメートル/分を表す)であった。バリヤー形成中のバリヤー窒素の流れおよびパルス生起中の間の反応物発生源のためのキャリアーガスの流れが200sccmであったとき、反応器を経たガス流は総ガス流の約90%であり、総ガス流の約10%がドレン管に流れた。同様に、バリヤー流(あるいはバリヤを形成するのに必要な流れよりも事実上かなり大きく強力な流れ)もまた反応器に向かう導管内にもたらずことができる。この流れは反応器から反応物発生源に向かつての拡散を防止する。

【0053】配管は、上述のバリヤーゾーンの範囲外に2つの経路を形成できるような大きさとした。その2つの経路間のコンダクタンス比は1/10(ドレン流路/反応器)である。管内の流れはコンダクタンス比に対応して流路間に分配された。バリヤーゾーン圧とドレン管圧は、実際は、幾分か異なっている。そうでないと、バリヤーゾーンからドレンへのガスの流れはなくなってしまふ。もっとも、これらの小さな流れを生ずるに必要な圧力差は、ドレン絞りあるいは反応器を通しての十分なガス流を得るのに要求される圧力差に比較して非常に小さい。もし必要ならば、ドレン流れにおける変動は、たとえばドレン絞りを必要以上の寸法にすることによって補償することができる。バリヤーゾーンの圧力は約3ミリバール(約300Pa)でありポンプ系配管内の圧力は約0.1ミリバール(約10Pa)であった。工程が行われた時、圧力の小さな変動があった。なぜならばパルス生起中は同じガス量がキャリアーガスとして反応物発生源に導入されるのに対して、バリヤー形成中はキャリアーガスのみがバリヤーゾーンに供給され、その結果、パルス生起中は第1の導管に供給される反応物気体があるからである。

【0054】パルス生起は次のように行われた。はじめに、反応物発生源をバリヤー相内に保持した。すなわち、第1の導管のバリヤーゾーンに第2の導管を通して窒素を導入することによってバリヤーゾーン中に気相バ

リヤーを形成した。第1の導管のこの部分では、窒素流は2つの流れに分かれた。一方は反応器に、他方は反応物発生源に向かった。すなわち、バリヤーが双方向に形成された。

【0055】バリヤーゾーンにおいては、反応物発生源に向けられた方の窒素流が拡散導入された前駆物質分子をすべてとりこみ、ドレンへと導いた。次いで、反応物蒸気が第3の導管を経て進められ、装置から排出された。

【0056】前駆物質源が活性化された時は、気相バリヤーを生じさせるために用いられる窒素流は該源を通してキャリアーガスとして流され、そしてその流れは第1の導管へと向けられ、フィルタを通り抜けて第1の導管のバリヤー部分に入った。第3の導管は開放なので、流れは二つの部分に分かれた。一方(より小さい部分)は第3の導管に入ったが、主たる部分(90%)の方は反応器へと導かれた。反応後、キャリアーガスに伴なわれた未反応の残部は、第3の導管を通過してきたガス流とポンプよりも手前で合流させた。

【0057】第1の導管のバリヤーゾーン内のガス流は、バリヤー形成中は反応物発生源に向けられ、反応物パルスの生起中は反応器に向けられる、というのが本発明のこの好適な態様の特徴である。

【0058】反応物の気化が原因でパルス生起中は装置の導管内では幾分か圧力が上昇するので、全工程にわたって実質的に一定の圧を維持するため、1つの態様を選択すべく2つの態様が試験された。第1の選択肢においては、ドレン導管(第3の導管)への直接の窒素の供給が試験された。この供給における流れの割合は全流れの約1/10であった。この流れは主としてドレンへ進み、結果として、パルス生起中にドレンに流れることにより無駄に消費された反応物はなかった。

【0059】ドレンに流す。この種の窒素流の使用は、フィルタが低いコンダクタンスを有する(目の詰まったフィルタ)場合もまた好適である。そういうフィルタは反応物発生源(容器)の容積と一精になってRC(抵抗-容量)回路を形成する。パルス生起中の反応物発生源内の圧力は、要求される大きさのガス流をフィルタを通して供給するべく増加する。

【0060】バリヤ形成中は圧力がフィルタを通してゆっくりと排出される。換言すると、リークガスが反応物発生源からバリヤー部分へ流れる。もしこのガス流がドレンを通して流れる総ガス流のその部分に相当する(或いはともすればそれよりも大きい)程に大きければ、そのときは正しい方向を有する(すなわち反応物発生源に向けられた)バリヤー流は無いか或いはそのバリヤー流の流速は充分には大きくないことになる。この場合、好適なバリヤー流がバリヤーゾーンに形成されるまで機械操作を遅延させざるをえない。この遅延は装置を遅くし生産性を悪化させる。装置のスピードはドレン流と反応器への流れとの間の比を約1/10乃至1/1或いはも

っと大きくすることによって増大させることができる。そのときは、排出流が大きい場合でもバリヤー部分における必要な数 sccm の流量を確保できる。一方でもう一つの問題が現れてくる。すなわち、パルス生起中のドレンへの流れが大きくなり、反応物の半分（あるいはそれよりも少ない量）しか反応器へ流れないのに対して反応物の半分（あるいはそれ以上）が第3の導管へ流れてしまう。この問題の拡大を排除し、若しくは減ずるために、反応物パルスの生起中は第3の導管へ不活性ガスをパルス導入することができる。不活性ガスは好ましくは毛細管絞り器の手前（上流側）で第3の導管に接続される。この不活性ガスは捨てガスとされ、部分的にドレンに流れ、そして反応物ガスの方は反応器に流れる。新しく、本態様においては、反応器チャンバへの反応物のパルス生起中にバリヤー流が第3の導管内に形成される。導入されるバリヤーガスの量によって、配管内の圧力を本工程を通じて一定であるように調整することが可能である。

【0061】ドレンに導入される流れはバルブで調整することもできる。

【0062】上記構成の重要な優位点は、装置がホットゾーン内で操作されるパルス生起バルブを必要としないこと、そして、配管の材料がその状況に充分耐久することを条件に、装置の使用が特定の温度範囲に限定されないことである。

【0063】次の運転との間そして保守と安全の理由の故に反応器源を閉鎖するために、抵抗器、圧力計及びバルブといった他の構成要素を装置内に含めることができる。

【図面の簡単な説明】

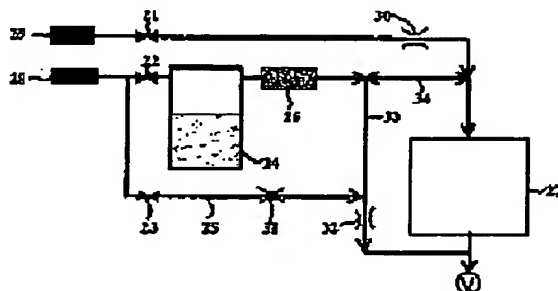
【図1】本発明による方法のための主要な構成を、2つの反応物発生源、予備反応空間および反応室を有する特定の実施形態に即して示す。

【図2】本発明による方法のための簡素化された態様を示す。

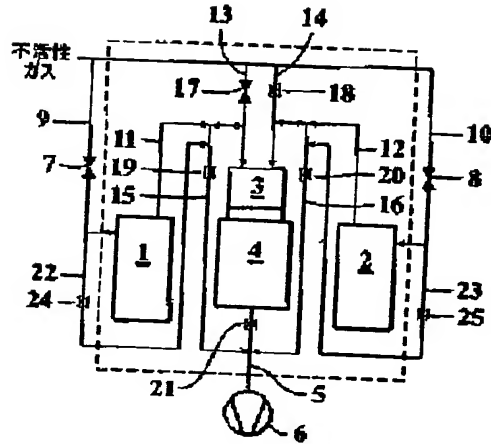
*【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 反応物発生源 |
| 2 | 反応物発生源 |
| 3 | 予備反応空間 |
| 4 | 反応室 |
| 5 | 反応室出口管 |
| 6 | 排気ポンプ |
| 7 | バルブ |
| 8 | バルブ |
| 9 | 導管 |
| 10 | 導管 |
| 11 | 導管 |
| 12 | 導管 |
| 13 | ガス供給ライン |
| 14 | ガス供給ライン |
| 15 | 開放導管 |
| 16 | 開放導管 |
| 17 | バルブ |
| 18 | バルブ |
| 19 | 流量制限器 |
| 20 | 流量制限器 |
| 21 | バルブ |
| 22 | 導管（図1） |
| 23 | 導管（図1） |
| 24 | バルブ（図1） |
| 25 | バルブ（図1） |
| 26 | 精製器 |
| 27 | 反応室 |
| 28 | 窒素ガス源 |
| 29 | 窒素ガス源 |
| 30 | 毛細管制限器 |
| 31 | 毛細管制限器 |
| 32 | 毛細管制限器 |
| 33 | ガスライン |
| 34 | ライン |

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
H01L 21/205

識別記号

F I
H01L 21/205

ターム (参考)

(72)発明者 ベッカ ティー. ソイニネン
フィンランド国 エフアイエヌー00100
ヘルシンキ, イルマリナカトゥ 10 ビー
28

F ターム (参考) 4D054 AA09 EA22
4G075 AA24 AA62 AA63 BC04 BD14
BD26 CA02
4K030 AA18 EA01 KA41
5F045 AA15 AC03 AC07 AC08 AC15
BB15 EE02 EE14